

9/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015576845

WPI Acc No: 2003-639002/200361

Related WPI Acc No: 1997-337240

XRAM Acc No: C03-174960

**Manufacturing method of emulsion for coating materials, involves graft copolymerization of vinyl polymerizable monomers containing hydrolyzable**

**silyl group, hydroxy alkyl group and carbonyl group**

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003020437	A	20030124	JP 95300088	A	19951117	200361 B
			JP 2002177068	A	19951117	
JP 3561512	B2	20040902	JP 95300088	A	19951117	200458
			JP 2002177068	A	19951117	

Priority Applications (No Type Date): JP 95300088 A 19951117; JP 2002177068

A 19951117

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003020437	A		8	C09D-151/08	Div ex application JP 95300088
JP 3561512	B2		12	C09D-151/08	Div ex application JP 95300088
					Previous Publ. patent JP

2003020437

Abstract (Basic): JP 2003020437 A

NOVELTY - A graft crossing agent is emulsion polymerized with vinyl

polymerizable functional group and/or mercapto group, and is neutralized. A vinyl polymerizable monomer containing hydrolyzable silyl group, hydroxyalkyl group, carbonyl group and another vinyl polymerizable monomer are graft copolymerized with the emulsion polymerized block, to obtain an emulsion.

DETAILED DESCRIPTION - A graft crossing agent comprising polyfunctional alkoxysilane which contains an annular dimethylsiloxane oligomer is emulsion polymerized with vinyl polymerizable functional group and/or mercapto group, in presence of acidic emulsifier and is neutralized. A vinyl polymerizable monomer containing

hydrolyzable silyl group, hydroxyalkyl group, carbonyl group based on

aldehyde or keto group, and another vinyl polymerizable monomer are graft copolymerized with the emulsion polymerized block, in presence of

a radical polymerization initiator, to obtain an emulsion.

USE - For coating materials.

ADVANTAGE - The emulsion has excellent water resistance, pollution

resistance and manufacture stability.

pp; 8 DwgNo 0/0

Title Terms: MANUFACTURE; METHOD; EMULSION; COATING; MATERIAL; GRAFT;

COPOLYMERISE; VINYL; POLYMERISE; MONOMER; CONTAIN; HYDROLYSIS; SILYL;  
GROUP; HYDROXY; ALKYL; GROUP; CARBONYL; GROUP  
Derwent Class: A14; A82; G02  
International Patent Class (Main): C09D-151/08  
International Patent Class (Additional): C08F-283/12; C09D-005/02  
File Segment: CPI  
Manual Codes (CPI/A-N): A02-A03; A04-A; A04-H00H; A06-A00A; A10-C03B;  
A12-B01C; A12-B01W; G02-A01A; G02-A02B1; G02-A05  
Polymer Indexing (PS):  
<01>  
\*001\* 018; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D60  
D84 F36 F35 H0146; R00745 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10  
D12  
D26 D51 D53 D58 D63 D91 F41 F89 H0146; R00657 G0395 G0384 G0339  
G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D88 F41 F89  
H0146;  
R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58  
D63  
D85 F41 F89 H0146; R01463 G0408 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11  
D10  
D12 D26 D51 D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 F89 H0146; R18902 G0453  
G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D89 F23 F70 F93  
H0146;  
H0044-R H0011; H0088 H0011; M9999 M2415; S9999 S1025 S1014;  
L9999  
L2551 L2506; P0088  
\*002\* 018; ND01; ND03; Q9999 Q7114-R; B9999 B4706-R B4568; B9999  
B4580  
B4568; B9999 B4728 B4568; B9999 B3532 B3372  
\*003\* 018; R01713 D00 H- N- 5A; H0226  
\*004\* 018; R01737 D00 F48 F60 K- 1A O- 6A S-; C999 C088-R C000; C999  
C293  
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-20437

(P2003-20437A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 151/08		C 0 9 D 151/08	4 J 0 2 6
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-177068(P2002-177068)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(62) 分割の表示	特願平7-300088の分割	(72) 発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(22) 出願日	平成7年11月17日 (1995.11.17)	(72) 発明者	藤本 雅治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	田久 正幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料用エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造安定性に優れ、耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成させることができる塗料用エマルジョンの製造方法の提供。

【解決手段】 環状ジメチルシロキサンオリゴマーと、ビニル重合性官能基及び／又はメルカプト基を含有する多官能アルコキシシランからなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和した後に、加水分解性シリル基を含有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアルキル基を含有するビニル重合性単量体、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有するビニル重合性単量体、及びその他のビニル重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することを特徴とする、塗料用エマルジョンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状ジメチルシロキサンオリゴマーと、ビニル重合性官能基及び／又はメルカプト基を含有する多官能アルコキシシランからなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和した後に、加水分解性シリル基を含有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアルキル基を含有するビニル重合性単量体、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有するビニル重合性単量体、及びその他のビニル重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することを特徴とする、塗料用エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、製造安定性に優れた塗料用エマルジョンの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成させることができる塗料用エマルジョンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、塗料としては、溶剤系塗料が主流であったが、溶剤系塗料は、引火、中毒を引き起こす可能性があり、また、環境汚染の危険性があるため、近年、水性塗料への移行が急速に進んでいる。しかし、水性塗料は耐水性等の塗膜性能が溶剤系塗料と比べると低位であり、解決すべき課題が多いのが現状である。

【0003】 水性塗料の塗膜性能向上の検討は盛んに行われており、その一つとして、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有する樹脂のエマルジョンと2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン化合物からなる樹脂組成物が特開昭54-144432号公報等に関示されている。この樹脂組成物は、常温で塗膜形成が可能であり、かつ一液型として使用できるという優れた特徴を有するが、得られる塗膜の耐水性が不十分であるという欠点を有し、耐汚染性も充分なものではない。

【0004】 塗膜の耐水性向上を目的とした水性塗料の開発は種々行われており、その一つとして、乳化重合によって得られる加水分解性シリル基を有するアクリル系樹脂のエマルジョンが知られている。しかし、これは、加水分解性シリル基の加水分解や縮合が乳化重合中に促進されるため、エマルジョン中に凝集体が生成したり、重合中に反応系がゲル化しやすく、エマルジョンの製造安定性に劣るという問題点を有する。

【0005】 これらの問題点を解決する方法として、例えば、特開平2-67324号公報には、フリーラジカル重合可能な官能性と自己縮合架橋の可能なシラン官能性との両者を含むシランモノマーと、カチオン開始可能な線状ポリシロキサン前駆体を必須成分とすることが開示されており、特開平3-227312号公報には、特定のメタクリル酸アルキルエステルと特定の官能基を有するアクリル酸エステルを必須成分とすることが開示され

ており、特開平3-227313号公報には、乳化重合時にシアノ基を有する重合性単量体を使用することが開示されているが、エマルジョンのハイソリッド化が困難であったり、エマルジョンの組成や乳化重合条件の制約が大きいという欠点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 一方、水性塗料として、ポリシロキサン系水性塗料の開発も種々行われてきている。このようなシリコン系水性塗料の原料となるポリシロキサン樹脂は、耐熱性、撥水性および耐候性に優れており、塗料用樹脂として有用な特徴を持つ。しかし、ポリシロキサン樹脂を主成分とする水性塗料の実用化に際してはまだいくつかの課題が残されており、一般の塗料用途に広く利用される迄には至っていないのが現状である。

【0007】 例えば、特公昭63-23212号公報には、ポリシロキサンの側鎖に複数のアルコール性水酸基を導入した樹脂を用いた水溶性塗料の製造方法が示されている。しかし、このように完全に水に溶解するタイプのポリシロキサンを用いた塗料は、塗膜特性を向上させるためにポリシロキサン樹脂を高分子量化する必要がある、この場合に塗料粘度が高くなり、その塗装性が低下するという欠点を有する。さらに、この塗料より形成した塗膜は、親水性の官能基を大量に有するために、塗膜の撥水性や耐水性が低いという欠点を有する。

【0008】 本発明の目的は、製造安定性に優れ、耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成させることができる、塗料用エマルジョンの製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の従来技術の問題点に鑑み、塗料用エマルジョンについて鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0010】 すなわち、本発明の要旨とするところは、環状ジメチルシロキサンオリゴマーと、ビニル重合性官能基及び／又はメルカプト基を含有する多官能アルコキシシランからなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和した後に、加水分解性シリル基を含有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアルキル基を含有するビニル重合性単量体、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有するビニル重合性単量体、及びその他のビニル重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することを特徴とする、塗料用エマルジョンの製造方法にある。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の塗料用エマルジョンの製造方法は、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする重合体ブロック（A）、ビニル重合性単量体を繰り返し単位とし、加水分解性シリル基と、ヒドロキシアルキル基と、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基とをそれぞれ1個以上含有する重合体ブロック（B）、およ

び該重合体ブロック (A) と該重合体ブロック (B) に共重合したケイ素含有グラフト交叉単位 (C) から構成されるグラフトブロック共重合体 (I) のエマルジョン、及び2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン化合物 (I I) からなることを特徴とする塗料用樹脂組成物における、グラフトブロック共重合体 (I) のエマルジョンを好適に製造することができる方法である。

【0012】この塗料用樹脂組成物 (以下、樹脂組成物という) は、界面活性剤を存在させた水性媒体中にグラフトブロック共重合体 (I) を乳化分散させたエマルジョン中に、さらに2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン化合物 (I I) を含有させたものである。

【0013】この樹脂組成物を構成するグラフトブロック共重合体 (I) は、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする重合体ブロック (A) (以下、重合体ブロック (A) という)、ビニル重合性単量体を繰り返し単位とし、加水分解性シリル基ヒドロキシアルキル基、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基をそれぞれ1個以上含有する重合体ブロック (B) (以下、重合体ブロック (B) という) およびケイ素含有グラフト交叉単位 (C) (以下、グラフト交叉単位 (C) という) から構成され、グラフト交叉単位 (C) が、1個以上のシロキサン結合を介して重合体ブロック (A) および重合体ブロック (B) の両者に共重合されている。

【0014】グラフト交叉単位 (C) と重合体ブロック (B) との共重合は、グラフト交叉単位 (C) の原料となるグラフト交叉剤中のビニル重合性官能基及び/又はメルカプト基と重合体ブロック (B) の原料となるビニル重合性単量体とをラジカル共重合することによって達成できる。

【0015】上述のグラフトブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロック (A) は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン、ジメチルサイクリックス (ジメチルシロキサン環状オリゴマー3~7量体混合物) 等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を原料として合成することができる。原料の価格と得られる樹脂の熱安定性等の性能を考慮すると、重合体ブロック (A) の原料として最も好適なのは、ジメチルシロキサン環状オリゴマーである。

【0016】上述のグラフトブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロック (B) は、加水分解性シリル基、ヒドロキシアルキル基、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基をそれぞれ1個以上含有する点に特徴を有するものである。これらの官能基を重合体ブロック

(B) に共存させることによって、塗膜の耐水性、耐汚染性及び耐溶剤性を向上させることができるものであり、特に耐水性に優れた塗膜を形成することができる。これらの官能基は、加水分解性シリル基を有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアルキル基を含有するビニル重合性単量体、および、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を有するビニル重合性単量体を用いることによって、重合体ブロック (B) に導入することができる。

【0017】重合体ブロック (B) 中に含有される加水分解性シリル基としては、例えば、ハロゲンシリル基、アシロキシシリル基、アミドシリル基、アミノシリル基、アルケニルオキシシリル基、アミノキシシリル基、オキシムシリル基、アルコキシシリル基、チオアルコキシシリル基、シラノール基等があるが、架橋反応性、取扱いの容易さ、コスト等を考慮に入れると、アルコキシシリル基が好ましい。

【0018】重合体ブロック (B) の構成成分として使用される、加水分解性シリル基を有するビニル重合性単量体としては、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン類、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシアルキルシラン類、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のアクリロキシアルキルシラン類等が挙げられるが、中でもビニル重合反応性、コストなどを考慮するとメタクリロキシアルキルシラン類及びアクリロキシアルキルシラン類が特に好ましい。これらの成分は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0019】加水分解性シリル基を有するビニル重合性単量体の含有量は、重合体ブロック (B) 中0.5~30重量%の範囲であることが好ましい。これは、ビニル重合性単量体の含有量が0.5重量%未満では、得られる塗膜の耐水性、耐汚染性等が低下する傾向にあり好ましくなく、30重量%を超えると、グラフトブロック共重合体 (I) の重合安定性や得られる水性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向にあり好ましくない。より好ましくは、1~20重量%の範囲である。含有量が1重量%以上の場合、得られる塗膜の耐水性、耐汚染性が極めて良好となり、20重量%以下の場合には、グラフトブロック共重合体 (I) の重合安定性や得られる水性樹脂組成物の保存安定性が極めて良好になる。

【0020】重合体ブロック (B) の構成成分として使用される、ヒドロキシアルキル基を有するビニル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル

酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられるが、中でも、コスト、塗膜の耐水性を考慮に入れると、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチルが特に好ましい。これらの成分は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0021】ヒドロキシアルキル基を有するビニル重合性単量体の含有量は、重合体ブロック(B)中3~30重量%の範囲であることが好ましい。これは、ヒドロキシアルキル基を有するビニル重合性単量体の含有量が、3重量%未満では、得られる塗膜の耐水性が低下する傾向にあり好ましくなく、30重量%を超えると、グラフトブロック共重合体(I)の重合安定性が低下する傾向にあり好ましくない。より好ましくは、5~20重量%の範囲である。含有量が5重量%以上の場合は、得られる塗膜の耐水性が極めて良好となり、20重量%以下の場合は、グラフトブロック共重合体(I)の重合安定性や水性樹脂組成物の保存安定性が極めて良好となる。

【0022】重合体ブロック(B)中に含有されるアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基には、カルボキシル基、エステル基、アミド基は含まれない。重合体ブロック(B)の構成成分として使用されるアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を有するビニル重合性単量体としては、例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン等の炭素原子数4~7個のビニルアルキルケトン類、ダイアセトンアクリレート、ダイアセトンメタクリレート、アセトニルアクリレート、アクリルオキシアルキルプロペナール、メタクリルオキシアルキルプロペナール等が挙げられるが、重合反応性、架橋反応性、コスト等を考慮に入れると、ダイアセトンアクリルアミド、アクロレイン、ビニルメチルケトンが好ましい。これらの成分は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0023】アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を有するビニル重合性単量体の含有量は、重合体ブロック(B)中1~30重量%の範囲であることが好ましい。これは、ビニル重合性単量体の含有量が1重量%未満では、得られる塗膜の耐水性、耐溶剤性等が低下する

傾向にあり好ましくなく、30重量%を超える場合には、塗膜性能向上の効果がこれ以上得られず、逆に得られる塗膜の耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。より好ましくは、1~10重量%の範囲である。この範囲において、塗膜の耐水性、耐溶剤性が特に良好となる。

【0024】重合体ブロック(B)を構成するのに用いられるその他のビニル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-ラウリル、メタクリル酸n-ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ラウリル、アクリル酸n-ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、メタクリルアミド、アクリルアミド、クロトンアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアミド基含有ビニル単量体、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ソルビン酸等のカルボキシル基含有ビニル単量体、アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル単量体等が挙げられる。これらの成分は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0025】重合体ブロック(B)は、グラフトブロック共重合体(I)中、50~98重量%の範囲で含有されるのが好ましい。重合体ブロック(B)の含有量が50重量%未満の場合には、樹脂組成物から形成した塗膜の硬度、強度が低下する傾向にあり好ましくない、また、重合体ブロック(B)の含有量が98重量%を超える場合には、塗膜の耐汚染性、柔軟性が低下する傾向にあり好ましくない。さらに好ましくは、70~95重量%の範囲である。

【0026】上述のグラフトブロック共重合体(I)を構成するグラフト交叉単位(C)は、得られる塗膜の透明性を確保するのに必要な構成単位であり、上述のグラフトブロック共重合体(I)におけるグラフト交叉単位

(C)の含有量は、本発明のグラフトブロック共重合体(I)中のケイ素原子を基準にして、1~50モル%の範囲であることが好ましい。これは、グラフト交叉単位(C)の含有量が1モル%未満であると、得られる樹脂塗膜の透明性が低下する傾向にあり、50モル%を超えると原料コストの点で不利になることに加えて、縮合時に脱離するアルコールなどの副生物がエマルジョンの安定性や取り扱い性、さらには塗膜性能が低下する傾向にあり好ましくない。より好ましくは、1.5~15モル%の範囲である。含有量が1.5モル%以上の場合に

は、得られる塗膜の透明性が極めて良好となり、含有量が15モル%以下の場合には、乳化重合の際のラテックス安定性が良好となる。

【0027】上述のグラフト交叉単位(C)を構成するグラフト交叉剤としては、分子中に1個以上の加水分解性シリル基、及び1個以上のビニル重合性官能基又はメルカプト基を含有する化合物を挙げることができる。加水分解性シリル基としては、重合反応性、取扱いの容易さ、コスト等を考慮すると、アルコキシシリル基が好ましい。グラフト交叉剤の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン類、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシアルキルシラン類、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のアクリロキシアルキルシラン類、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルシラン類等が挙げられるが、中でもビニル重合反応性、コストなどを考慮するとメタクリロキシアルキルシラン類及びアクリロキシアルキルシラン類及びメルカプトアルキルシラン類が特に好ましい。これらの成分は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0028】上述の樹脂組成物は、グラフトブロック共重合体(I)を界面活性剤を存在させた水性媒体中に乳化分散させたエマルジョン中に、さらに2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン化合物(II)を含有させることによって、塗料用エマルジョンとしての使用が可能となる。

【0029】この有機ヒドラジン化合物(II)は、グラフトブロック共重合体(I)中のアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基のモル数(i)と、有機ヒドラジン化合物(II)中のヒドラジン残基のモル数(ii)の比率が、 $0.05 \leq (ii) / (i) \leq 5$ の範囲となるように加えるのが好ましい。

【0030】(ii)/(i)が0.05未満である場合には、架橋反応の進行が不十分となり、形成される塗膜の耐水性や耐溶剤性が不十分となる傾向にあり、5を越える場合には、未反応の有機ヒドラジン化合物の残留により、塗膜の外観や耐水性に悪影響を与える傾向にある。より好ましくは、 $0.5 \leq (ii) / (i) \leq 2$ の範囲である。この範囲において塗膜の外観、耐水性、耐溶剤性が極めて良好となる。

【0031】有機ヒドラジン化合物(II)の具体例としては、2~10個、特に4~6個の炭素原子を含有するジ

カルボン酸ジヒドラジド、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジドおよびイタコン酸ジヒドラジドや、2~4個の炭素原子を有する脂肪族の水溶性ジヒドラジン、例えば、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジンなどを挙げることができる。これらの中でもアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジドが好ましい。また、これらは2種以上を併用してもよい。

【0032】上述の樹脂組成物においては、グラフトブロック共重合体(I)は、エマルジョン粒子として存在する。このエマルジョン粒子径は製造条件の選択により任意に変更できるが、通常平均粒子径は0.01~1.0 $\mu$ m程度である。

【0033】この樹脂組成物中の樹脂成分含有率は任意に選択できるが、塗装作業性および塗膜性能等を考慮すると30~60重量%の含有率が好ましい。

【0034】この樹脂組成物は、グラフトブロック共重合体(I)のエマルジョンに、2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン化合物(II)を添加することによって得ることができる。

【0035】グラフトブロック共重合体(I)のエマルジョンを好適に製造することができる、本発明の塗料用エマルジョンの製造方法について以下に説明する。

【0036】本発明の塗料用エマルジョンの製造方法は、環状ジメチルシロキサンオリゴマー、及びビニル重合性官能基及び/又はメルカプト基を含有する多官能アルコキシシランからなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和した後に、加水分解性シリル基を含有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアルキル基を含有するビニル重合性単量体、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有するビニル重合性単量体、及びその他のビニル重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することを特徴とするものである。

【0037】環状ジメチルシロキサンオリゴマーおよびグラフト交叉剤の合計量と、水との比率は任意に選択できるが、重量比にて1:1~1:9の範囲が好ましい。

【0038】酸性乳化剤は、環状ジメチルシロキサンオリゴマーを開環できるものであればよく特に限定されないが、重合に適した酸性乳化剤の例としてはドデシルベンゼンスルホン酸が挙げられる。酸性乳化剤の好ましい使用量は、目的とするエマルジョンの粒子径、固形分量、重合温度および他の界面活性剤の併用により変化するが、シロキサンの重合を速やかに進行させるためには環状ジメチルシロキサンオリゴマーとグラフト交叉剤の合計量に対して0.5重量%以上用いるのが好ましい。

【0039】環状ジメチルシロキサンオリゴマーとグラフト交叉剤の乳化重合温度は、特に限定されないが、反応率を上げ、より速やかに重合を進行させるためには、少なくとも一度は60℃以上の熱履歴を受けることが好ましく、さらに好ましくは75℃以上である。

【0040】得られるシロキサン重合体エマルションの粒子径は、原料の予備分散の度合い、乳化剤量、重合温度および原料の供給方法によって制御できる。より小さい粒子径を有するエマルションは、原料と水を乳化剤の存在下でホモジナイザーなどの高シエア発生装置により予備乳化するか、原料または予備乳化液を水中に滴下するか、乳化剤を増量するか、重合温度を上昇させるかのいずれかの方法あるいはこれらの方法を適宜組み合わせることにより得ることができる。

【0041】得られたシロキサン重合体のエマルションは強い酸性であるので、シロキサンの重合終了後に中和する必要がある。中和に使用される塩基性化合物は、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリエチルアミン等が挙げられる。これら塩基性化合物を直接、又は水溶液でエマルションに添加し中和を行う。

【0042】ビニル重合性単量体にメタクリル酸等の酸成分が含まれている場合には、重合終了後に中和することにより、エマルションの保存安定性を高めることもできる。

【0043】続いて行われる加水分解性シリル基を含有するビニル重合性単量体、ヒドロキシアシル基を含有するビニル重合性単量体、アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有するビニル重合性単量体、及びその他のビニル重合性単量体のグラフト共重合に用いるラジカル重合開始剤は、公知のものが利用できる。具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム又はロンガリットの組み合わせ、*t*-ブチルヒドロパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物と硫酸水素ナトリウム又はロンガリットの組み合わせ等に代表されるレドックス系触媒等が挙げられる。

【0044】ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、ビニル重合性単量体の全量に対して0.01~10重量%の範囲であるが、重合の進行や反応の制御を考慮に入れると、0.1~5重量%の範囲が好ましい。また、重合開始剤の活性付与のために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等のキレート化剤を用いることができる。

【0045】ビニル重合性単量体の仕込み方法は、特に制限

されず、一括仕込み、滴下、あるいは、一部をあらかじめ仕込んだ後にその後残りを滴下する等のいずれの方法でもよい。滴下する場合には、そのまま滴下しても、乳化剤の存在下で予備乳化してから滴下しても良い。また、ビニル重合性単量体のグラフト共重合時又はグラフト共重合終了時に乳化剤を追加添加しても良い。重合温度は特に限定されないが、通常40~90℃の範囲である。

【0046】予備乳化又は追加添加に用いられる乳化剤は公知のものが使用でき、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレン基を含むアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン性乳化剤、分子中にビニル重合性二重結合を有する反応性乳化剤等が挙げられる。

【0047】上述の樹脂組成物には、塗膜形成性を改善するために必要に応じて助溶剤を添加することができる。具体例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノイソブチレート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル等が挙げられる。

【0048】また、この樹脂組成物には、加水分解性シリル基の硬化を促進するために硬化触媒を配合しても良い。硬化触媒の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルピロフォスフェート)チタネート等の有機チタネート化合物、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウム化合物、ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等のカルボン酸型錫化合物、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド等のジアルキル錫オキシド、モノメチル酸性リン酸エステル、ジメチル酸性リン酸エステル、ジエチル酸性リン酸エステル等の酸性リン酸エステル、アジピン酸、マレイン酸、クエン酸等のカルボン酸及びその無水物、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン、トリエチルアミン等のアミン及びその塩等が挙げられる。これらの硬化触媒は、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。硬化触媒の添加量は、通常、上述のグラフトブロック共重合体(I)に対して0.001~20重量%の範囲である。油性の触媒はエマルションの安定性を損なう恐れがあるため、水溶性触媒又は水分散した触媒を用いるのが好ましい。

【0049】上述の樹脂組成物には、必要に応じて顔料や紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、レベリング



剤、たれ防止剤、艶消し剤等の各種添加剤等を含んでもよく、さらに他のエマルジョン樹脂、水溶性樹脂、粘性制御剤、メラミン類等の硬化剤と混合して用いてもよい。

【0050】この樹脂組成物は、刷毛塗装、ロール塗装、スプレー塗装等の方法で塗布することができ、常温で放置又は50～200℃に加熱することにより硬化させることができる。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0052】また、実施例および比較例における性能の評価は以下に示す方法を用いて行った。

【0053】（１）硬度

三菱鉛筆ユニ使用（45度の角度で塗膜を引っかけて硬度を測定）

【0054】（２）耐水性

50℃の温水に5日間浸漬後、塗膜外観を目視判定

○：変化なし

×：光沢の低下や著しい白化あり

【0055】（３）耐汚染性

カーボンブラックと水を20/80の重量比でよく混合したカーボンペストを塗膜に塗りつけ、50℃で15分間加熱した後、流水で洗浄し、カーボンの付着状態を目視判定した。

◎：ほとんど跡が残らない

○：薄く跡が残る

×：著しく跡が残る

【0056】（４）耐溶剤性

メチルエチルケトンガーゼに浸し、100回こすった後、塗膜外観を目視判定した。

○：ほとんど傷がつかない

×：塗膜が剥離して基盤が露出する

【0057】【製造例1】ジメチルサイクリックス（以下DMC、環状ジメチルシロキサンオリゴマー3～7量体混合物）85部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（以下KBM-503）（グラフト交叉剤）15部、水300部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下DBSNa）（界面活性剤）0.7部からなる組成物をホモミキサーで予備混合した後、ホモジナイザーによる350kg/cm<sup>2</sup>の圧力で剪断し、強制乳化してシリコーン原料エマルジョンを得た。次いで、水100部およびドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）（酸性乳化剤）5部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置および滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、フラスコ内の温度を85℃に保ちながら3時間かけて上記のシリコーン原料エマルジョンを滴下した。滴下終了後、さらに1時間加熱、攪拌を続けた後、得られたエマルジョンを室温まで冷却し、ドデシルベン

ゼンスルホン酸を水酸化ナトリウムにより中和してシリコーンエマルジョン（以下SEm-1）を得た。得られたエマルジョンの固形分は18%であった。

【0058】【製造例2】DMC量を90部、KBM-503量を8部とした以外は製造例1と同様にして、固形分18%のシリコーンエマルジョン（以下SEm-2）を得た。

【0059】

【実施例1】SEm-1を62部、水85部および過硫酸カリウム0.6部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置、滴下ポンプおよび窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、70℃に昇温した後に、窒素雰囲気下で攪拌しながら、KBM-503を2部、ダイアセトンアクリルアミド（以下DAAm）3部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下HEMA）10部、メタクリル酸メチル（以下MMA）30部、メタクリル酸n-ブチル（以下BMA）30部、アクリル酸2-エチルヘキシル（以下EHA）23部およびメタクリル酸（以下MAA）2部の混合物を4時間かけて滴下重合した。滴下終了後、70℃で1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持した。反応液を室温まで冷却し、アンモニア水により中和してグラフトブロック共重合体エマルジョンを得た。重合は安定に進行し、凝集物の生成も見られなかった。得られたエマルジョンの固形分は44%であった。得られたエマルジョンにそれぞれ樹脂固形分100部に対してブチルセロソルブ（以下BC）が20部、アジピン酸ジヒドラジド（以下ADH）が1.8部となるように添加し、良く混合した後、これをバーコーター40番で電着中塗り水研板上に塗布し、室温で30分間乾燥した後、70℃で1時間加熱して試験塗膜を作製した。試験塗膜の評価結果を表2に示した。

【0060】

【実施例2～5】仕込みを表1に記載の組成に変更する以外は実施例1と同様な方法でグラフトブロック共重合体エマルジョンを得た。重合はいずれも安定に進行した。さらに、BCとADHを表2に記載の組成になるように添加混合したものをを用いて作製した試験塗膜の評価結果を表2に示した。

【0061】

【比較例1】水122部、DBSNa0.5部、及び過硫酸カリウム0.6部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置、滴下ポンプおよび窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、70℃に昇温した後に、窒素雰囲気下で攪拌しながら、KBM-503を2部、DAAm3部、HEMA10部、MMA30部、BMA30部、EHA23部およびMAA2部の混合物を4時間かけて滴下したところ、滴下終了直前に反応液が増粘し凝固した。シリコーンエマルジョンを含まない系では、重合は安定に進行しなかった。

【0062】

【比較例2】モノマーを表1に記載の組成に変更する以外は比較例1と同様な方法で滴下重合を行った。滴下重合後は、実施例1～5と同様な操作を行いポリマーエマルションを得た。実施例1～5と同様に試験塗膜を作製

し評価した結果を表2に示した。

【0063】

【表1】

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
SEm-1	62	62	62	—	139	—	—
SEm-2	—	—	—	62	—	—	—
KBM-503	2	—	—	2	2	2	—
KBM-502	—	2	6	—	—	—	—
DAAm	3	3	3	3	3	3	3
HEMA	10	10	5	10	15	10	—
MMA	30	37	31	30	29	30	37
BMA	30	37	30	30	29	30	35
EHA	23	9	23	23	20	23	23
MAA	2	2	2	2	2	2	2

【0064】 KBM-502：3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

【0065】

【表2】

	重合 安定性	固形分 (%)	ADH添加 量 <sup>1)</sup>	BC添加 量 <sup>1)</sup>	硬度	耐水性	耐汚染 性	耐溶剤 性
実施例1	良好	44	1.8(1.3)	20	B	○	○	○
2	良好	44	1.8(1.3)	20	F	○	●	○
3	良好	44	1.8(1.3)	20	B	○	●	○
4	良好	44	2.5(1.8)	20	B	○	○	○
5	良好	44	1.8(1.3)	20	3B	○	○	○
比較例2	良好	44	2(1.3)	20	HB	×	×	○

【0066】 1) 固形分100部に対する比率(部)

(注) カッコ内の数値は、ヒドラジン残基のモル数をアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基のモル数で除した値

【0067】

【発明の効果】本発明の塗料用エマルションの製造方法は、製造安定性に優れたものであり、さらに、耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成させることができる塗料用エマルションを提供することができるものであり、工業上非常に有益なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 長嶺 温  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4J026 AB44 BA25 BA27 BA30 BA32  
BA43 BB04 CA01 DB04 DB14  
FA04 GA01  
4J038 CP091 MA08 MA10 NA04  
NA05